

藤森科学技術振興財団  
研究実施概要報告書

(西暦) 2020 年 5 月 22 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団  
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 広島大学  
職 名 助教  
氏 名 今任景一 

【提出書類】

- (1) 研究実施概要報告書 (本紙)  
添付書類 (A4 版 3 枚以内) : 研究状況を示す写真等の資料
- (2) 収支報告書  
添付書類 : 助成金を充当した経費の領収書や請求書等  
(※原本をお送り頂いた場合はご返送できませんので、必ずコピーをご提出ください。)

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

光制御型メカノプローブの開発と高分子材料の破壊・疲労・劣化現象の機構解明

(2) 本研究の期間

(西暦) 2019年4月～2020年3月

(3) 本研究の目的

軽量で加工性に優れ、強度も大幅に向上した高分子材料は、金属などの他の材料にない多様な特性を示すため、持続可能な低炭素社会の実現に向け、特に自動車や航空機の燃料を削減する構造材料などで用途拡大と需要増加が期待されている。しかし、概念の提唱からまだ100年と歴史の浅い高分子材料の破壊・疲労・劣化現象の理解は乏しく、機構解明による耐久性・安全性・信頼性の向上は喫緊の課題である。このような背景から、力に応答して色調や蛍光が変わる分子、メカノプローブ(MP)を高分子鎖中に導入して分子レベルで力や損傷を可視化する方法が、研究代表者を含め、世界的に研究されてきた。この方法は機構解明だけでなく、材料破壊前に取替や修繕の機会を生み、事故の未然防止も可能にする。しかし、これまでのMPは別用途の既存分子の転用であったため、機構解明に必要な機能を持っておらず、解明に貢献できていなかった。例えば、代表的なMPであるスピロピラン(SP)の力に対する異性化率(蓄積ダメージ)は、室温逆反応や副反応が原因で力以外の環境(特に温度や分子運動性)に強く依存するため、算出は困難であった。さらに低い異性化率の色調変化(低感度)のため、材料破壊直前の大きな力や歪みしか検出できなかった。そこで研究代表者は、機構解明に必要な3つの機能(①高感度な力の認識・検出、②熱不可逆性、③光可逆性)を独自に提案し、各機能に対して別々にアプローチしてきた。しかし、機構解明には①～③の全ての機能を併せ持つMPが必要である。

そこで本研究では、高分子材料の破壊・疲労・劣化現象の機構解明に適した上記①～③の機能を併せ持つMPを開発し、機構解明に繋げることを目的とした。研究代表者が独自に設計したMPの概略を図1に示す。このMPは、各機能を適切な別々の分子が担い、互いに干渉せず最大化する。ヒンダードスティッフスチルベン(HSS)は、従来MPの $\sigma$ 結合解離よりも弱い $\pi$ 結合解離により異性化し、①高感度認識を担う。また、HSSの異性化で解離するペリレンとペリレンジイミド(PDI)間の電荷移動(CT)相互作用が①高感度検出を担う。PDIの蛍光はペリレンとのCT相互作用で消光するが、HSSの異性化でCT相互作用が解離すると復活する。高強度(吸光係数・量子収率)のPDI蛍光のOFF/ONが高感度検出を可能にする。さらに、熱不可逆だが光可逆性(高い異性化率>80%)のHSSが②と③を実現する。これらの機能は、長期にわたる解析が必要な疲労や劣化において特に有用であり、多くの情報を提供する。

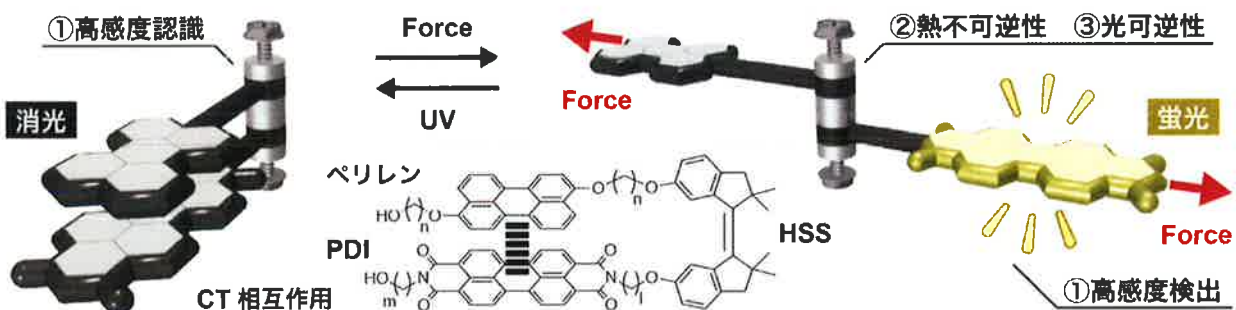


図1. 研究代表者が設計したMPの概要.

#### (4) 本研究の概要

本研究では、設計した MP を開発・評価した後、その MP を分子内に複数または分子鎖中央に 1 つだけ有する様々な物性の高分子材料について力・光応答性を評価し、機能実証を検討する計画である。具体的には、以下の 4 項目を段階的に実施する。

##### 【1】MP の合成

11 段階の反応で設計 MP を合成する。

##### 【2】MP の光応答性と熱安定性の評価と、すり潰しによる簡易的な力学応答性評価

HSS の異性化及び CT 相互作用の解離・形成による UV-vis 吸収と蛍光の変化を評価する。CT 由来の吸収 (600 nm) は HSS 異性化波長 (300~400 nm) と大きく異なり、PDI の蛍光励起波長 (480 nm) を他の構成分子は吸収しないため、HSS 異性化と同時に CT 錯体の形成・解離を容易に評価できる (図 2)。光照射時間と異性化割合の関係や各異性体の熱に対する安定性などを評価する。光異性化割合が低い場合や熱安定性が低い場合は、HSS の立体障害を調節して改善する。すり潰し試験は摩擦熱の影響を排除できないが、MP の力学応答性を簡易的に評価できる (一般的な方法)。MP の固体粉末を乳鉢と乳棒ですり潰し、前後の蛍光を測定する。低分子固体では分子間相互作用の影響が大きく、また力を効果的に MP に伝えにくいいため、変化が複雑になる、あるいは観察できない可能性もある。

##### 【3】MP を有する高分子の合成

MP は高分子鎖中で機能するため、研究代表者が確立した 2 種類の重合法で MP を高分子鎖に導入する (図 3)。1. 両末端水酸基の MP を用い、段階的な重付加反応で分子内に複数の MP を有するセグメント化ポリウレタン (SPU) を合成する。SPU のハード/ソフトのマイクロ構造が効果的に MP を活性化することを研究代表者は過去に見出している。2. MP の両末端を原子移動ラジカル重合 (ATRP) 開始基に変換後、高分子鎖を伸ばして、分子鎖中央に 1 つだけ MP を有する高分子を合成する。高分子種は、熱・力学物性が大きく異なる、室温でゴム状のポリアクリル酸メチル (PMA)、ガラス状のポリメタクリル酸メチル (PMMA)、熱可塑性エラストマー (TPE) のトリブロック共重合体を候補とする。

##### 【4】MP を有する高分子材料の力と光に対する応答性の評価 (MP の機能実証)

引張試験時の蛍光灯や UV 光下における視覚的変化を観察する。また試験前後で UV-vis 吸収・蛍光を測定して MP の状態を定量評価し、さらに光照射による可逆性を調べる。具体的には、一軸伸長・サイクル・応力緩和・クリープ試験時に MP を光制御する。

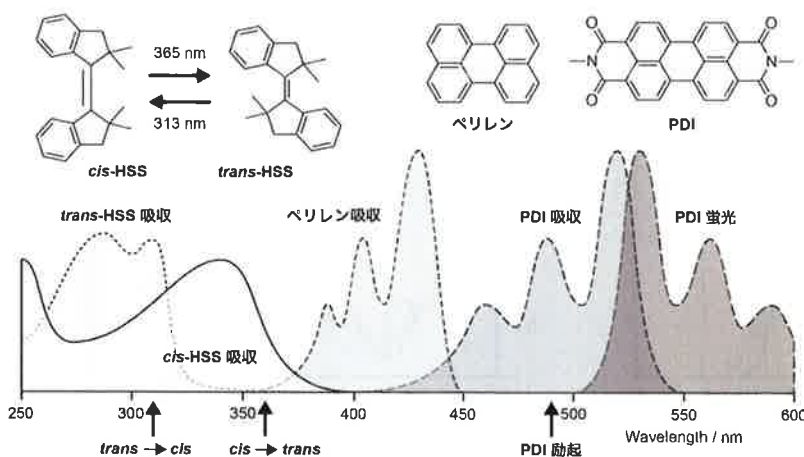


図 2. HSS の光異性化と各分子の吸収・蛍光スペクトルの概略。

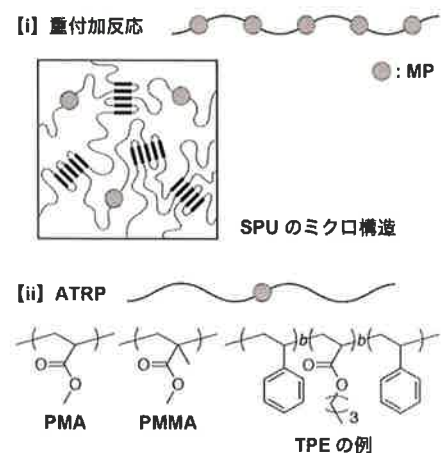


図 3. 合成予定の高分子の概略。

## (5) 本研究の内容及び成果

本研究では、まず MP を構成する各分子の合成に取り組んだ。HSS、ペリレン、PDI の合成ステップはそれぞれ、3、5、2 ステップであり、最後に 3 分子を繋げる 1 ステップを経て MP を合成する (図 4)。HSS の合成は完了したが、ペリレンと PDI はそれぞれ、3 と 1 ステップまでに留まった。

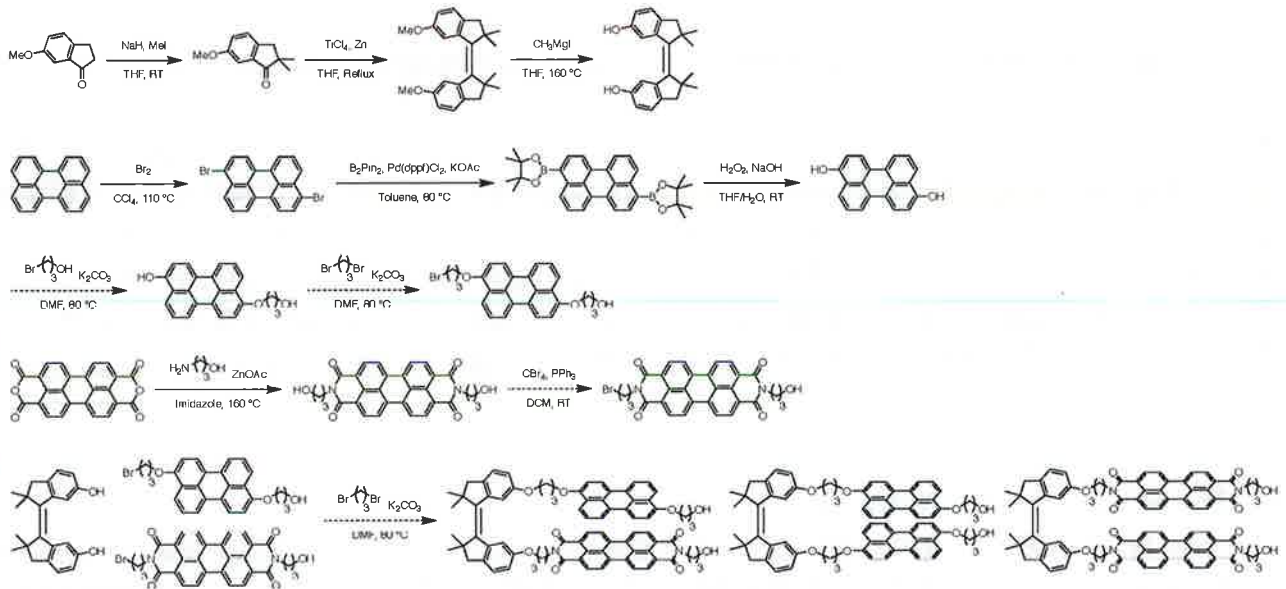


図 4. MP の合成経路.

合成が完了した HSS (-OMe 保護体) については、光に対する応答性と熱に対する安定性を溶液中で評価した。*trans*-HSS に 310 nm の LED 光を照射すると、UV-vis 吸収スペクトルが大きく変化し、*cis*-HSS の生成が示唆された (図 5a)。この反応は 40 秒で平衡に達し、<sup>1</sup>H NMR 測定から算出した異性化割合は *trans/cis* = 9/91 であった。次にこの混合溶液に 385 nm の LED 光を照射すると、吸収スペクトルの形状が *trans*-OA に近づき、その変化は 5 秒で平衡に達した (図 5b)。このときの <sup>1</sup>H NMR 測定から算出した異性化割合は *trans/cis* = 71/29 であった。さらにこの可逆的な光異性化は少なくとも 3 回繰り返し観測され、HSS の「迅速で高い反応率の光可逆的な異性化」を確認することができた。また 100 °C で 30 分間静置した後においても、<sup>1</sup>H NMR スペクトルに変化はあまり観測されなかったことから、HSS の熱安定性も確認できた。以上の結果から、本 MP の中心部である HSS が期待通りの機能を有することを実証した。

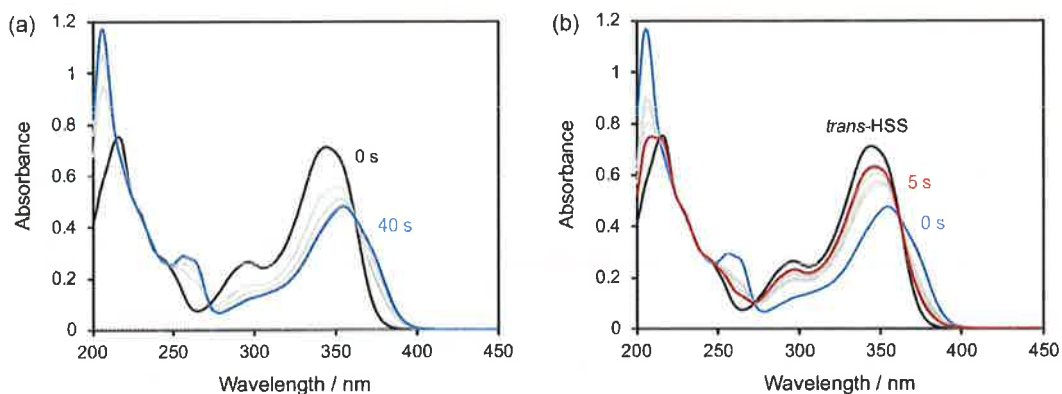


図 5. (a) *trans*-HSS 溶液への 310 nm 光照射時の UV-vis 吸収スペクトルの変化. (b) *trans/cis* = 9/91 の HSS の混合溶液への 385 nm 光照射時の UV-vis 吸収スペクトルの変化.

## (5) 本研究の内容及び成果の続き

続いて、HSSを有する高分子の合成を行った。この実験は、MPの合成が未完了のため、MPの代わりにMPの力・光応答性を担うHSSにおいて、高分子鎖中での力・光応答性を評価する目的で実施した。HSSを繰り返し単位としてHSSを分子内に複数有する高分子の合成を、両末端水酸基のHSSとヘキサメチレンジイソシアネートとの重付加反応および、両末端水酸基のHSSとアジポイルクロリドとの重縮合反応により試みた(図6)。どちらの重合法においても、数平均分子量で数万の高分子を得ることができた。現在、MPの合成と並行してHSSを有する各高分子の力・光応答性の評価を進めている。

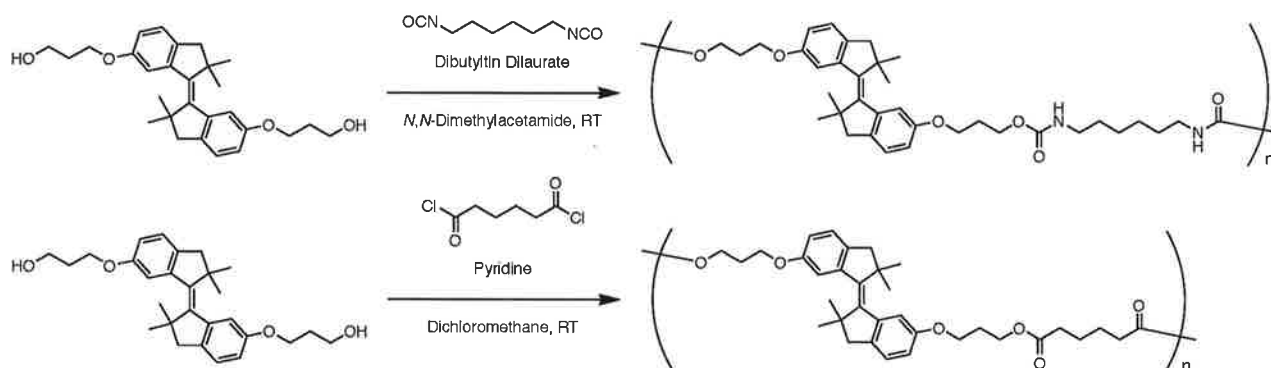


図 6. 両末端水酸基の HSS とヘキサメチレンジイソシアネートとの重付加反応 (上段) と両末端水酸基の HSS とアジポイルクロリドとの重縮合反応 (下段) .

## (6) 本研究の考察

HSSの合成は達成したが、MPの合成までを完了することはできなかった。この原因として、HSSとPDIの2ステップ目以降の目的物が全て新規化合物であるため、反応条件および精製方法の確立に時間を要したことが挙げられる。一方で本MPの中心部であるHSSについては、光応答性と熱安定性を評価し、期待した機能「熱不可逆だが、迅速で高い反応率の光可逆的な異性化」を示すことが確認できた。さらに、HSSを繰り返し単位として分子内に複数有する高分子の合成にも成功し、MPを有する高分子の合成に関して有用な知見を得ることができた。

今後は、引き続きMPの合成を進め、並行してHSSを有する各高分子の力・光応答性の評価を実施する。MPの合成を完了次第、MPの光応答性や熱安定性の評価と簡易的な力学応答性評価、MPを有する様々な物性の高分子材料の合成、力・光応答性の評価と機能実証を検討していく。

(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

1. 広島大学 教授 大山陽介
2. 広島大学 准教授 今榮一郎

(8) 本研究の成果の公表先

国際学会発表

1. **Keiichi Imato,\* Ayane Sasaki, Ayumu Yamane, Ichiro Imae, Yousuke Ooyama\***  
“Thermally stable and photoresponsive molecular machines for manipulating polymer structures and properties”  
The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR) and the 44th Symposium on Organic Electron Transfer Chemistry (EOC), April 2020, Yokohama, Japan

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載することがありますので、予めご了承ください。